

(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

(12) Offenlegungsschrift
(10) DE 42 43 600 A 1

(51) Int. Cl. 5:
H 01 M 8/02
B 01 D 71/32
B 01 D 71/82

DE 42 43 600 A 1

BEST AVAILABLE COPY

(30) Unionspriorität: (32) (33) (31)
25.12.91 JP 03-342554 25.06.92 JP 04-167124

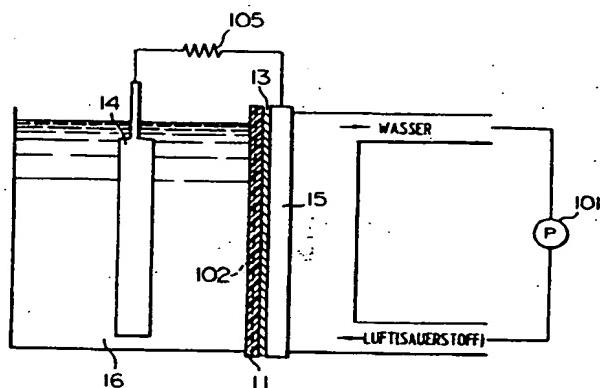
(71) Anmelder:
Equos Research Kabushiki Kaisha, Tokyo/Tokio, JP

(74) Vertreter:
Eitle, W., Dipl.-Ing.; Hoffmann, K., Dipl.-Ing.
Dr.rer.nat.; Lehn, W., Dipl.-Ing.; Füchsle, K.,
Dipl.-Ing.; Hansen, B., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Brauns, H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Görg, K.,
Dipl.-Ing.; Kohlmann, K., Dipl.-Ing.; Ritter und Edler
von Fischern, B., Dipl.-Ing.; Kolb, H., Dipl.-Chem.
Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte; Nette, A., Rechtsanw. 8000
München

(72) Erfinder:
Nakano, Noboru, Tokio/Tokyo, JP; Azuma, Ryuji,
Anjo, JP; Nakashima, Motohiro, Nishio, JP;
Horiguchi, Munehisa, Chiryu, JP

(54) Brennstoffzelle und Elektrolytmembran dafür

(57) Die erfindungsgemäße Brennstoffzelle weist eine Elektrolytmembran auf, die sich aus einer dreidimensionalen Struktur aufbaut, aufgebaut aus überbrückten Ketten eines ersten, gegenüber Wasser stabilen Polymers und eines zweiten Polymers, das als Elektrolyt dient. Bei einer solchen Elektrolytmembran halten die überbrückten Ketten des ersten Polymers das zweite Polymer, und infolgedessen quillt die Membran nicht mit Wasser an. Weiterhin kann man die Elektrolytmembran in geeigneter Weise ausrichten je nach den Bedingungen, die in einer Brennstoffzelle vorliegen, indem man ein erstes und ein zweites Polymer auswählt.



DE 42 43 600 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Brennstoffzelle und eine Elektrolytmembran dafür. Die erfindungsähnliche Brennstoffzelle ist vom Polyelektrolyt-Membran-Typ und ist beispielsweise als Elektroquelle für Automobile geeignet. Die Elektrolytmembran ist eine Ionenaustauschmembran, die hydratisierte Protonen ($H^+ \cdot xH_2O$) austauscht. Hydratisierte Protonen, die an der Kathode (der Brennstoffelektrode) der Brennstoffzelle erzeugt werden, werden durch die Membran ausgetauscht und erreichen die Anode (die Oxidationsmittelelektrode). Auf diese Weise fließt ein elektrischer Strom durch einen äußeren, mit den beiden Elektroden verbundenen Kreislauf.

Als eine solche Elektrolytmembran ist ein Perfluorsulfonsäure-Polymer unter dem Namen Nafion 117 (Handelsname von E.I. du Pont de Nemours & Co.) bekannt. Es ist bekannt, daß eine Polystyrolsulfonsäure ebenfalls als Elektrolytmembran geeignet ist. In dieser Hinsicht wird auf Takeo Ozawa et al "Fuel Cell and Applications Thereof", veröffentlicht bei Ohmsha Ltd., Seite 66, 1981, verwiesen.

Aus US-PS 45 37 840 ist eine Brennstoffzelle bekannt, bei der man eine Polystyrolsulfonsäure als Elektrolyt verwendet. Diese Literatur wird in der vorliegende Offenbarung einbezogen.

Ein solcher organischer Polyelektrolyt absorbiert Wasser und quillt leicht an. Deshalb neigt der Polyelektrolyt bei dessen Verwendung in einer Brennstoffzelle dazu, von dem Wasser, das durch die Reaktion erzeugt wird, und das an der Brennstoffelektrode auftritt, und Wasser, das in die Zelle durch äußere Einflüsse eintritt, beeinflußt zu werden. Das Anquellen bedingt eine Erniedrigung der mechanischen Festigkeit, eine Verringerung der Dauerhaftigkeit und eine Erhöhung des inneren Widerstandes. Darüber hinaus neigt der Polyelektrolyt dazu, aufgelöst zu werden. In einem Brennelement (Brennstoffzelle) wird die Membran aus dem Elektrolyten mittels eines Rahmens gehalten, aber in einigen Fällen quillt er über den Rahmen hinaus und dringt aufgrund des Anquellens in die Elektrodenstellen ein. In anderen Fällen blättert die Membran aufgrund des Anquellens von den Elektroden ab.

Weiterhin sind folgende Probleme mit dem Elektrolyten verbunden. Verdampft Wasser aufgrund von Wärme oder dergleichen während der Verwendung des Elektrolyten in einer Brennstoffzelle, so werden im Inneren des Elektrolyten Blasen gebildet, und der Elektrolyt verliert seine Ionenleitfähigkeit, so daß die Brennstoffzelle aufhört zu arbeiten. Das bedeutet, daß der Elektrolyt bei hoher Temperatur eine schlechte Beständigkeit hat.

Die vorerwähnten Probleme sind äußerst nachteilig, wenn man eine solche Brennstoffzelle in ein Automobil einbaut.

Verwendet man ein Perfluorsulfonsäure-Polymer mit der Bezeichnung Nafion 117 (Handelsname von E.I. du Pont de Nemours & Co.) so wird dessen Wärmebeständigkeit gesichert.

Dieses Polymer hat jedoch den Nachteil, daß es teuer ist, und verwendet man Methanol als Brennstoff in einer Zelle, dann wird das Polymer von dem Methanol durchdrungen.

Eine Polymerzusammensetzung mit einer dreidimensionalen Struktur ist bekannt, bei der die dreidimensionale Struktur aus überbrückten Ketten eines ersten Polymers aufgebaut ist, und wobei ein zweites Polymer, ein teilvernetztes Polymer mittels der dreidimensionalen Struktur gehalten wird. Hierzu wird auf Kiyoshi Koyama et al "An Interpolymer Anionic Composite Reverse Osmosis Membrane Derived from Poly(vinyl Alcohol) and Poly(styrene Sulfonic Acid)" im Journal of Applied Polymer Science, Band 27 2783—2789 (1982) verwiesen.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, wenigstens eines der vorerwähnten Probleme zu lösen.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, eine billige Elektrolytmembran zur Verfügung zu stellen.

Zur Lösung dieser Probleme wird erfindungsgemäß eine Membran unter Verwendung eines organischen Polymers gebildet, dessen Skelett aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff aufgebaut ist. Mit anderen Worten heißt dies, daß Fluor in größtmöglichem Maße aus einem Polymer, welches das Membran bildet, entfernt wurde. Das heißt, daß man eine Elektrolytmembran aus einem kein Fluor enthaltenden Polymer bildet.

Ein weiteres Ziel der Erfindung ist es zu vermeiden, daß die Elektrolytmembran mit Wasser anquillt und aufgelöst wird.

Zu diesem Zweck wird erfindungsgemäß eine Struktur verwendet, bei der ein dreidimensionaler Aufbau durch Vernetzen eines ersten Polymers, das gegenüber Wasser stabil ist, gebildet wird, und einem zweiten Polymer mit der Ionenaustauschfähigkeit für ein hydriertes Proton, wobei diese Struktur die Funktion hat, als Elektrolyt in einer Brennstoffzelle zu wirken und durch eine dreidimensionale Struktur gehalten wird. Selbst wenn sich das zweite Polymer in Wasser aufquillt und löst, wird die dreidimensionale Struktur, die aus dem ersten Polymer gebildet wird, nicht deformiert, so daß sich die gesamte Elektrolytmembran selbst weder in Wasser löst noch darin quillt.

Die Elektrolytmembran gemäß der Erfindung kann ein poröses Trägerteil als Substrat haben. Dieses Trägerteil wird imprägniert, eingetaucht oder begossen mit einer Zusammensetzung (einer Flüssigkeit), die hergestellt wurde durch gleichmäßiges Vermischen des ersten Polymers und des zweiten Polymers, worauf anschließend die Zusammensetzung gehärtet wird. Dann wird das erste Polymer (durch Erwärmen) vernetzt unter Ausbildung einer Membran. In diesem Fall ist sowohl das erste als auch das zweite Polymer gleichmäßig in der Membran verteilt. Mit anderen Worten heißt dies, daß das erste Polymer gleichmäßig in das zweite Polymer eingedrungen ist. Wegen dieses gleichmäßigen Eindringens ist das zweite Polymer in seiner Bewegung durch den dreidimensionalen Aufbau, der aus dem ersten Polymer gebildet wird, begrenzt und löst sich nicht in Wasser und quillt auch nicht darin an. Daher hat die Elektrolytmembran eine verbesserte mechanische Festigkeit und Dauerhaftigkeit.

Ein weiteres Ziel der Erfindung ist es, einen Polyelektrolyten zur Verfügung zu stellen, der eine hohe Methanol-Abschirmungsfähigkeit hat.

Gemäß der vorliegenden Erfindung wird zur Lösung dieser Aufgaben eine Struktur verwendet, bei welcher

eine dreidimensionale Struktur gebildet wird, indem man einen Polyvinylalkohol vernetzt und eine Polystyrolsulfonsäure durch die dreidimensionale Struktur gehalten wird. Diese dreidimensionale Struktur hat aufgrund der Maschengröße die Fähigkeit Methanol abzuschirmen.

Ein weiteres Ziel der Erfindung ist es, die Haftung zwischen dem Polyelektrolyten und den Elektroden zu verbessern.

Gemäß der vorliegenden Erfindung wird zur Lösung dieser Aufgabe ein Fluor-enthaltendes Ionenaustauschharz zwischen den Polyelektrolyten und jeder der Elektroden plaziert, und die gebildete Anordnung wird bei 100 bis 150°C heißverpreßt. Als Fluor-enthaltendes Ionenaustauschharz wird Nafion Solution 27, 470-4 (Handelsname, hergestellt von Aldrich Chemical Co.) in diesem Beispiel verwendet. Daß ein solches Harz eine ausgezeichnete Bindeschicht zwischen einem Polyelektrolyten und Elektroden für eine Brennstoffzelle wird, stellt eine neue Information dar, die man durch Untersuchungen der vorliegenden Erfinder erhält.

Als organischer Polyelektrolyt, der gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet wird, können in geeigneter Weise Polystyrolsulfonsäuren verwendet werden. Beispiele hierfür sind Produkte, die man erhält durch Sulfonieren mit Schwefelsäure von Polymeren, wie Polyethylen, Acrylharzen, Methacrylharzen, Styrol-Butadien-Copolymeren, Styrol-Divinylbenzol-Copolymeren, Ethylen-Vinylalkohol-Copolymeren usw. Darüber hinaus können Perfluorsulfonsäure-Polymeren (Nafion) verwendet werden. Diese Polyelektrolyte können einzeln oder in einer Kombination von zwei oder mehreren davon verwendet werden.

Wird eine Polystyrolsulfonsäure als organischer Polyelektrolyt verwendet, dann wird die Elektrolytmembran in folgender Weise hergestellt: Ein Polyvinylalkohol und die Polystyrolsulfonsäure, die zuvor gereinigt worden sind, werden in einer wäßrigen Ethanollösung aufgelöst. In diesem Fall ist der Grund, warum man ein Auflösen in einer wäßrigen Ethanollösung vornimmt, darin zu sehen, die Polymerkette zu erweitern, indem man die Oberflächen Spannung der zu erhaltenden Lösung einstellt. Das Gewichtsverhältnis der Polystyrolsulfonsäure zu dem Polyvinylalkohol beträgt vorzugsweise 1 : 1 bis 1 : 3 und noch bevorzugter 2 : 3. Dann wird die wäßrige Lösung von Polyvinylalkohol, der Polystyrolsulfonsäure und Ethanol in ausreichendem Maße in das Innere einer porösen Trägerteilchenmembran infiltriert, indem man diese Membran in die wäßrige Lösung eintaucht, oder indem man die wäßrige Lösung auf diese Membran gießt.

Die wäßrige Lösung wird in ausreichendem Maße in das Innere der Poren der porösen Trägerteilmembran infiltriert, indem man die Oberflächen Spannung der wäßrigen Lösung durch Variieren des Mischverhältnisses mit Ethanol einstellt. Der Grund für das Infiltrieren in das Innere ist darin zu sehen, die poröse Trägerteilmembran für Wasser empfänglich zu machen, weil im allgemeinen eine als poröse Trägerteilmembran verwendete Membran wasserabstoßend ist. Harze, wie Polypropylene, Polyethylene, Polyethylenfluoride usw. können in der porösen Trägerteilmembran verwendet werden. Es können poröse Trägerteilmembrane verwendet werden mit einem großen Bereich in Bezug auf den Porendurchmesser in der Größenordnung vom µm bis mm.

Die so mit der wäßrigen Lösung imprägnierte poröse Trägerteilmembran wird zur Entfernung von Wasser und Ethanol in der Membran 24 Stunden getrocknet. Durch ein solches mildes Trocknen kann die Ausbildung von Luftblasen in der porösen Trägerteilmembran vermieden werden. Dann wird die poröse Trägerteilmembran bei 110 bis 150°C während 1 bis 48 Stunden und vorzugsweise bei 110 bis 140°C während 1 bis 24 Stunden wärmebehandelt. Durch die Wärmebehandlung wird eine Vernetzungsreaktion der Polyvinylalkoholkomponente verursacht. Aufgrund der Vernetzungsreaktion wird die Polystyrolsulfonsäure, d. h. der organische Polyelektrolyt durch die Überbrückungsketten des Polymeralkohols gehalten. Das heißt, daß eine Membran, bei welcher der organische Polyelektrolyt in den Überbrückungsketten des Polymeralkohols, die eine dreidimensionale Netzwerkstruktur bilden, gehalten wird. Je höher die Temperatur und je länger die Reaktionszeit, umso schneller läuft die Vernetzungsreaktion ab. Die durch das Fortschreiten der Vernetzungsreaktion gebildete Membran ist hart und dicht. Die gemäß der Erfindung so erhaltene Elektrolytmembran ist in hohem Maße unlöslich und unterscheidet sich von den Eigenschaften der üblichen organischen Polyelektrolyten in dieser Hinsicht, wobei diese Polyelektrolyten des Standes der Technik sich in Wasser auflösen oder mit Wasser anquollen.

Nichtumgesetzter Polyvinylalkohol und Polystyrolsulfonsäure werden mittels einer Alkalibehandlung der vernetzten Elektrolytmembran durch Eintauchen in eine Natriumhydroxidlösung entfernt. Aufgrund der Alkalibehandlung wird die Ionenaustauschgruppe in der Elektrolytmembran eine $-SO_3^- - Na^+$ -Gruppe. Deshalb wird die Alkali-behandelte Elektrolytmembran in eine IN-wäßrige Salzsäurelösung getaucht, um die Ionenaustauschgruppe vom Na^+ -Typ in den H^+ -Typ auszutauschen. Auf diese Weise erhält man eine Polystyrolsulfonsäure-Polyvinylalkohol-Membran (nachfolgend als PSSA-PVA-Membran bezeichnet) mit Ionenaustauschfähigkeit. Diese PSSA-PVA-Membran wird in reinem Wasser gelagert.

Nachfolgend werden die bei der vorliegenden Erfindung verwendeten Elektroden erläutert.

Eine Brennstoffelektrode setzt sich aus einer wasserabweisenden Schicht und einer katalytischen Schicht zusammen. Die wasserabweisende Schicht besteht hauptsächlich aus Kohlenstoffteilchen, die mittels einem Polytetrafluorkohlenstoff zusammengehalten werden. Ein netzförmiges, stromsammelndes Material wird in das Innere der wasserabstoßenden Schicht eingebettet oder mittels Druck eingebunden. Die wasserabstoßende Schicht besteht aus einem elektrisch-leitfähigem porösen Material mit einer hohen Wasserabstoßungs-Fähigkeit und wird erhalten durch Infiltrieren oder Dispergieren eines wasserabstoßenden Harzes in ein elektrisch-leitfähiges poröses Material oder feine Teilchen, die keinen Katalysator tragen, und Durchführen einer Wärmebehandlung. Die hohe Wasserabstoßungs-Fähigkeit kann man erzielen, indem man Wasserabstoßungs-Verbesserer, wie ein wasserabstoßendes Harz, Wachs, Graphitfluoridpulver oder dergleichen zugibt.

In der Katalysatorschicht der Brennstoffelektrode wird ein Platin-Ruthenium-Legierungskatalysator, getragen von Kohlenstoffteilchen, dispergiert. Ein Verfahren zur Herstellung dieser Katalysatorschicht umfaßt das Infiltrieren oder Dispergieren eines wasserlöslichen Harzes in ein elektrischleitfähiges poröses Material oder feines Pulver, welches den Katalysator trägt, und Durchführen einer Wärmebehandlung zur Bildung der Katalysatorschicht, welches ein semi-wasserabstoßendes poröses Material ist.

Ein anderes Verfahren zum Herstellen der Katalysatorschicht umfaßt das Vermischen von feinen Teilchen, die den Katalysator tragen, mit feinen Teilchen, die keinen Katalysator tragen, und die in hohem Maße wasserabstoßend gemacht worden sind durch Zugabe eines wasserabstoßenden machenden Harzes unter Ausbildung einer semi-wasserabstoßenden Schicht.

Die vorerwähnte Katalysatorschicht und die wasserabstoßende Schicht werden zusammengebracht durch Preßverformen oder Heißpreßverformen unter Ausbildung der Brennstoffelektrode. Als wasserabstoßendes Harz kann Polytetrafluorethylen (nachfolgend als PTFE bezeichnet) usw. verwendet werden. Als das vorerwähnte elektrisch-leitfähige poröse Material können gesinterte Metallplatten und Produkte, die man erhält durch Binden von Ruß, Titankarbid usw. mit einem Binder, verwendet werden. Hinsichtlich der Menge des wasserabstoßenden Harzes in der Katalysatorschicht, und wenn das elektrisch-leitfähige, poröse Material sich aus PTFE und Kohlenstoff zusammensetzt, beträgt das Gewichtsverhältnis von PTFE zu Kohlenstoff vorzugsweise 8 : 2 bis 2 : 8 und noch bevorzugter 3 : 7. Im idealen Falle ist die wasserabstoßende Schicht vollständig wasserabstoßend und weist eine hohe Gasdurchlässigkeit auf. Im Falle einer Kombination aus PTFE und Ruß beträgt das Gewichtsverhältnis von PTFE zu Ruß in geeigneter Weise 6 : 4.

Andererseits erhält man eine Oxidationsmittelelektrode durch Agglomerisieren von Kohlenstoffteilchen, die eine Platinkatalysator tragen mit PTFE unter Ausbildung eines porösen Materials.

Verwendet man eine Elektrodenstruktur unter Anwendung einer Brennstoffelektrode, die sich aus der vorerwähnten Katalysatorschicht und der wasserabstoßenden Schicht zusammensetzt, findet folgendes statt: Beispielsweise passiert bei einer Brennstoffelektrode, bei der Methanol als Brennstoff verwendet wird, Methanol durch die wasserabstoßende Schicht in Form von Dampf und dann durch den wasserabstoßenden Teil der Katalysatorschicht und löst sich in einer Elektrolyselösung, in welcher die Katalysatoren vorliegen. Das Methanol wird an dem Katalysator in der Nähe des Methanols oxidiert, und das so erzeugte Kohlendioxidgas löst sich in der Elektrolyselösung auf. Die wasserabstoßenden Poren und die hydrophilen Poren in der Katalysatorschicht sind sehr fein und miteinander verbunden. Deshalb verdampft das gelöste Kohlendioxidgas in die wasserabstoßenden Poren bevor Luftblasen durch eine Übersättigung der Elektrolytlösung mit dem gelösten Gas gebildet werden. Dann erreicht das Kohlendioxidgas das Ende der Elektrode mittels eines Kurs entgegengesetzt dem Methanol. An dem Ende wird das Kohlendioxidgas als Blasen in Wasser freigegeben.

Wird die vorerwähnte Elektrolytmembran (bei welcher der organische Polyelektrolyt in den Überbrückungsketten des Polymeralkohols, der ein dreidimensionales Netzwerk bildet, gehalten wird) zwischen der vorerwähnten Brennstoffelektrode und der Oxidationsmittelelektrode gehalten, und die Membran und die Elektroden werden vereint, dann wird eine Lösung eines Fluor-enthaltenden Ionenaustauschharzes, wie Nafion-Lösung (Handelsname, hergestellt von Aldrich Chemical Co.) zuvor auf die Elektrolytmembranseite jeder der Brennstoffelektroden und der Oxidationsmittelelektrode unter Ausbildung eines Überzugsfilms aufgebracht.

Andererseits wird die vorerwähnte PSSA-PVA-Membran, die in reinem Wasser gelagert wird, zwischen der Brennstoffelektrode und der Oxidationsmittelelektrode gehalten, und die gebildete Anordnung wird in eine Heißpreßvorrichtung gegeben und bei 60 bis 100°C und 0 kg/cm² gegeben und zur Entfernung des in der PSSA-PVA-Membran vorhandenen Wassers verpreßt. Dann wird die Anordnung aus der ausreichend getrockneten PSSA-PVA-Membran und den Elektroden bei 100 bis 150°C und 216 bis 250 kg/cm² während etwa 30 Minuten zum Verbinden der Membran und der Elektroden heißverpreßt. Die so behandelte Anordnung wird ausreichend gekühlt unter Erhalt einer Brennstoffzelle.

Dann wird die gemäß der Erfahrung verwendete Brennstoffelektrode zusammen mit dem Fluor-enthaltenden Ionenaustauschharz mit hoher Methanollöslichkeit in die Nähe der Katalysatorschicht der Brennstoffelektrode gebracht. Deshalb wird an der Ionenaustauschharzseite die Reaktivität der Brennstoffelektrode nicht verschlechtert.

In der erfundungsgemäßen Brennstoffzelle kann beispielsweise Methanol oder Wasserstoffgas als Brennstoff verwendet werden. Wird Methanol als Brennstoff verwendet, dann wird eine wäßrige Methanollösung zu der Brennstoffelektrode gegeben. Wird Wasserstoffgas als Brennstoff verwendet, dann wird vorzugsweise der Wassergehalt der Elektrolytmembran auf einem geeigneten Gehalt gehalten, indem man Wasserdampf in wenigstens ein Gas, welches einer der Elektroden zugeführt wird, inkorporiert, weil die Elektrolytmembran zu Beginn der Zufuhr des Wasserstoffgases trocken ist.

Diese und weitere Ziele und technische Vorteile der vorliegenden Erfahrung werden leichter verständlich anhand der nachfolgenden Beschreibung von bevorzugten beispielhaften Ausführungsformen der Erfahrung im Zusammenhang mit den anliegenden Zeichnungen.

Fig. 1 ist eine graphische Darstellung und zeigt die Output-Spannungs-Stromdichte-Charakteristika eines Elektrolytmembran-Elektroden vereinten Produktes als ein Beispiel und das eines Vergleichsbeispiels, die erhalten wurden unter Verwendung von Methanol als Brennstoff.

Fig. 2 ist eine graphische Darstellung und zeigt die Output-Spannungs-Stromdichte-Charakteristika eines Elektrolytmembran-Elektroden verbundenen Produktes des Beispiels und eines Vergleichsbeispiels bei Verwendung von Wasserstoff als Brennstoff.

Fig. 3 ist ein schematisches Diagramm und zeigt den Aufbau einer Vorrichtung zum Messen des Grades der Methanol-Permeation.

Fig. 4 ist eine vergrößerte Ansicht der in Fig. 3 gezeigten Meßzelle.

Fig. 5 ist eine grafische Darstellung und zeigt die Beziehungen zwischen dem Grad der Methanol-Permeation und der Konzentration einer wäßrige Methanolösung, die für eine Elektrolytmembran bestimmt sind für ein Beispiel und für ein Vergleichsbeispiel.

Fig. 6 ist ein schematisches Diagramm und zeigt den Aufbau einer Brennstoffzelle eines Beispiels.

Fig. 7 ist ein schematisches Diagramm und zeigt die Struktur einer Brennstoffzelle eines weiteren Beispiels, und

Fig. 8 ist ein schematisches Diagramm und zeigt den Aufbau einer noch weiteren Brennstoffzelle.

Beispiele

Herstellung einer Elektrolytmembran Herstellung von Polystyrolsulfonsäure

Natriumbromid, das als Verunreinigung in einem Natrium-Polystyrolsulfonat (POLY NaSS 50, Handelsname, hergestellt von Tosoh Ltd.) vorhanden war, wurde in folgender Weise entfernt: Das Natrium-Polystyrolsulfonat wurde durch Zugabe von Aceton ausgefällt und der Niederschlag wurde durch Filtrieren gesammelt, wodurch das in dem Filtrat enthaltene Natriumbromid entfernt wurde. Der Grund für das Entfernen des Natriumbromid ist der, daß Br^- -Ionen einen unerwünschten Einfluß auf das später bei der Wärmebehandlung durchgeführte Vernetzen haben. Das als Niederschlag erhaltene Polystyrolsulfonat wurde mehrere Male mit Aceton gewaschen. Dann wurde das so gewaschene Natrium-Polystyrolsulfonat in reinem Wasser gelöst, und die Natriumionen wurden mittels eines Ionenaustauschharzes gegen Wasserstoffionen ausgetauscht. Die wäßrige Lösung der Polystyrolsulfonsäure, wie sie durch den Ionenaustausch gebildet wurde, wurde getrocknet, wobei das Polymer als Feststoff ausfiel. Auf diese Weise wurde eine Polystyrolsulfonsäure mit einem mittleren Molekulargewicht von 100 000 oder mehr erhalten.

Herstellung eines Polyvinylalkohols

Ein Polyvinylalkohol mit einem Verseifungsgrad von 98 bis 99 Mol-% wurde in reinem Wasser gelöst und durch Zugabe von Methanol ausgefällt. Der ausgefällte Polyvinylalkohol wurde mehrere Male mit Methanol gewaschen. Dann wurde der Polyvinylalkohol zur Entfernung des Methanols getrocknet. Man erhielt auf diese Weise einen Polyvinylalkohol mit einem mittleren Molekulargewicht von 1.700 oder mehr.

Herstellen einer PSSA-PVA-Membran

Der wie vorstehend gereinigte Polyvinylalkohol und die, wie vorstehend beschrieben, erhaltene Polystyrolsulfonsäure wurden in einer wäßrigen ethanischen Lösung gelöst. Ein Nylonnetz mit einer Dicke von 160 μm und einem Öffnungsgrad von 50% und einer Maschengröße von 160 $\mu\text{m} \times 160 \mu\text{m}$ (No. NY1160HC, hergestellt von ZBF Co.) wurde ausreichend in die wäßrige Lösung des Polyvinylalkohols, der Polystyrolsulfonsäure und von Ethanol eingetaucht und zwischen ein Paar Walzen, die in einem vorbestimmten Abstand voneinander plaziert waren, geschickt unter Einstellen der Dicke der eingetauchten Membran auf 190 μm . Die eingetauchte Membran wurde dann 24 Stunden zum Entfernen des darin enthaltenen Ethanols und Wasser getrocknet. Die so getrocknete, eingetrocknete Membran wurde 24 Stunden bei 120°C zum Vernetzen wärmebehandelt.

Die eingetauchte Membran wurde nach dem Vernetzen in eine 1N-Natriumhydroxid-Lösung während 24 Stunden eingetaucht, und dadurch wurde nichtumgesetzter Polyvinylalkohol und nichtumgesetzte Polystyrolsulfonsäure entfernt. Dann wurde die eingetauchte Membran in eine 1N-wäßrige Salzsäurelösung während 24 Stunden getautzt unter Austausch der Ionenaustauschgruppe vom Na^+ -Typ in den H^+ -Typ. Auf diese Weise wurde eine PSSA-PVA-Membran mit einer Ionenaustauschfähigkeit erhalten. Die PSSA-PVA-Membran wurde in reinem Wasser gelagert.

Herstellung von Elektroden

Ein Kupfernetz wurde als ein hochelektrolytisch-leitfähiges Material zum Stromsammeln zu einer Platte aus PTFE und Ruß im Verhältnis von 6 : 4 unter Ausbildung einer wasserabstoßenden Schicht preßverbunden. Andererseits wurde eine Katalysatorschicht aus einem halb-wasserabstoßenden porösen Material hergestellt, indem man mit einem wasserabstoßenden Binder ein elektrisch-leitfähiges Pulver, das einen binären Katalysator aus Platin und Ruthenium in Mengen von 2 mg bzw. 1 mg pro Flächeneinheit (cm^2) trug, gebildet. Die Katalysatorschicht wurde mit der vorerwähnten wasserabstoßenden Schicht unter Ausbildung einer Brennstoffelektrode preßgeformt.

Weiterhin wurde eine Oxidationsmittelelektrode in porösem Zustand durch Agglomeration von Kohlenstoffteilchen, auf denen ein Platinkatalysator aufgebracht war, mit PTFE gebildet.

Verfahren zum Verbinden der Elektrolytmembran und der Elektroden

Die vorerwähnte PSSA-PVA-Membran, d. h. die Elektrolytmembran gemäß der vorliegenden Erfindung, wurde in folgender Weise mit den obigen Elektroden vereint.

Nafion-Lösung 27, 470-4 (Handelsname, hergestellt von Aldrich Chemical Co.), eine Lösung aus einem Fluorhaltigen Ionenaustauschharz, wurde auf jede Elektrode in einer Menge von 1 bis 5 $\text{cm}^3/36 \text{ cm}^2$ (die Elektrodenfläche) aufgetragen und bei Raumtemperatur getrocknet. Der so gebildete Überzugsfilm wurden bei 130°C wärmebehandelt.

Die nach den oben erwähnten Behandlungen erhaltene PSSA-PVA-Membran und Elektroden mit den darauf ausgebildeten Nafion-Film wurden in eine Heißpreßvorrichtung eingegeben, und das Wasser, das in der PSSA-PVA-Membran enthalten war, wurde bei einem Preßdruck von 0 kg/cm^2 unter Erhitzen der Preßform auf 60°C entfernt. Dann wurde die Anordnung aus der ausreichend getrockneten PSSA-PVA-Membran und den Elektroden bei 130°C und 230 kg/cm^2 während 30 Minuten heißverpreßt. Anschließend wurde die so behandelte Anordnung eine ausreichende Zeit, z. B. etwa 12 Stunden, gekühlt unter Erhalt einer erfundungsgemäßen Brenn-

DE 42 43 600 A1

stoffzelle.

Tabelle 1 zeigt einen Vergleich zwischen dem verbundenen Zustand, erhalten für die Brennstoffzellen gemäß dem vorliegenden Beispiel und mit Brennstoffzellen eines Vergleichsbeispiels, die erhalten wurden, ohne daß man eine Nafion-Lösung auf die Elektroden aufbrachte.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 1

	Elektrode	Prüfdruck (kg/cm ²)	Temperatur (°C)	Preßzeit	Ergebnis Nach dem Vepressen	Nach 1 Tag	Nach 2 Tagen	Nach 3 Tagen	Nach 4 Tagen
Beispiel									
Los 1	Beschichtet mit Nafion	210–216	125–130	600 Sek. 3 mal (30 Min)	Falten am Ende				Unverändert
Los 2	Beschichtet mit Nafion	216–228	125–130	600 Sek. 3 mal (30 Min)	Falten am Ende (etwas)	Unverändert			
Los 3	Beschichtet mit Nafion	216–228	125–130	600 Sek. 3 mal (30 Min)	Gut	Gut			
Vergleichs- Beispiel									
Los 1	Keine Beschichtung	216–228	125–130	600 Sek. 3 mal (30 Min)	Bog sich etwas am Ende auf			Abschälfung a. d. gesamten Oberfl. e. Teils d. Oberfl.	Unverändert
Los 2	Keine Beschichtung	216–239	130–136	600 Sek. 3 mal (30 Min)	Halbgeschält				
Los 3	Keine Beschichtung	216–239	130–136	600 Sek. 3 mal (30 Min)	Abgeschält an beiden Enden (etwas)	Sehr erhebliche Abschälfung		Vollständig abgeschält	
Los 4	Keine Beschichtung	216–239	130–136	600 Sek. 3 mal (30 Min)	Schälte sich am oberen Teil ab	Unverändert		Sehr erheb- liche Abschälfung	
									5
									10
									15
									20
									25
									30
									35
									40
									45
									50
									55
									60
									65

Aus Tabelle 1 geht hervor, daß die verbundenen Produkte aus Elektrode-Elektrolytmembran-Elektrode gemäß dem vorliegenden Beispiel gegenüber dem Vergleichsbeispiel eine überlegen Haftung haben.

Jede der Fig. 1 und Fig. 2 zeigt eine Output-Spannungs-Stromdichte-Kurve des vereinten Produktes des Beispiels (Los Nr. 3) und von einem vereinten Produkt eines Vergleichsbeispiels, das erhalten wurde unter Verwendung einer Membran aus Nafion allein als Elektrolytmembran. Methanol wurde als Brennstoff für die Brennstoffzelle, die in Fig. 1 gezeigt wird, verwendet, und Wasserstoff wurde als Brennstoff für die in Fig. 2 gezeigte Brennstoffzelle verwendet. Aus den Output-Spannungs-Stromdichte-Kurven von Fig. 1 und Fig. 2 wird ersichtlich, daß bei der gleichen Spannung das vereinte Produkt des Beispiels eine viel höhere Stromdichte ergibt als das vereinte Produkt des Vergleichsbeispiels.

Bei der Elektrolytmembran des Beispiels wird der organische Polyelektrolyt in dem Netzwerk einer dreidimensionalen Struktur, die sich aus den überbrückten Ketten des polymeren Alkohols ergeben, gehalten. Deshalb ist die Elektrolytmembran fest und weist eine hohe mechanische Festigkeit und gute Selbsttragfähigkeiten auf. Da die Elektrolytmembran nicht mit Wasser verdünnt ist, hat eine Brennstoffzelle des Beispiels unter Verwendung der Elektrolytmembran eine hervorragende Dauerhaftigkeit.

Weiterhin schälen sich bei der Brennstoffzelle des Beispiels die Elektrolytmembran und die Elektroden nicht leicht voneinander ab.

Die Brennstoffzelle des Beispiels kann bei hohen Temperaturen von bis zu etwa 150°C verwendet werden.

Der spezifische Widerstand des in der Brennstoffzelle des Beispiels verwendeten organischen Polyelektrolyten kann auf 1 bis 2 Ohm·cm eingestellt werden, was viel niedriger ist als der spezifische Widerstand (7 Ohm·cm) des üblichen Materials Nafion 117 (Handelsname, hergestellt von E.I. du Pont de Nemours & Co.). Die Stromdichte des organischen Polyelektrolyten ist höher als bei einem üblichen Material Nafion 117 (Handelsname, hergestellt von E.I. du Pont de Nemours & Co.).

Weiterhin wurde ein Methanol-Permeationstest mit der Elektrolytmembran des Beispiels in nachfolgender Weise durchgeführt. Fig. 3 ist eine schematische Darstellung und zeigt den Aufbau einer Vorrichtung zum Messen des Grades der Methanol-Permeation. 1 zeigt einen Behälter, enthaltend eine wäßrige Methanolösung, der an einer hohen Position plaziert ist, um das Niveau der Lösung konstant zu halten. 2 zeigt eine Meßzelle 2, in welcher die Methanol-Permeabilität gemessen wird, und die sich an einer niedrigeren Position als der Behälter 1, der die wäßrige Methanolösung enthält, befindet. 3 zeigt eine Falle zum Kühlen und Kondensieren von Stickstoffgas, Methanol und Wasser, die aus der Meßzelle 2 abgegeben werden. 4 ist ein integrierter Fließmesser zum Messen der integrierten Menge des abgegebenen Stickstoffgases.

Fig. 4 ist eine vergrößerte Ansicht der in Fig. 3 gezeigten Meßzelle. 11 zeigt die Elektrolytmembran des Beispiels. Die Membran 11 ist in die Meßzelle 2 Sandwich-artig zwischen 1 mm-Maschen FEP-Netzen 121 und 122, hergestellt aus einem Ethylenfluorid-Propylen-Copolymer, eingebettet. Die Meßzelle 2 hat an einer Seite einen Einlaß 5 zur Aufnahme von Methanol und Wasser und einen Auslaß 6 zur Abgabe des aufgenommenen Methanols und Wasser. Methanol und Wasser werden in die Meßzelle 2 durch den Einlaß 5 durch die FEP-Membran 121, die in Kontakt mit einer Seite der Membran 11 ist, eingeführt und dann durch den Auslaß 6 abgegeben. Andererseits hat die Meßzelle auf der anderen Seite einen Einlaß für die Aufnahme von Stickstoffgas und einen Auslaß 8 für die Abgabe von Stickstoffgas, Methanol und Wasser. Stickstoffgas, das durch den Einlaß 7 eingeführt wird, passiert durch das FEP-Netz 122 und wird durch den Auslaß 8 abgegeben. Im FEP-Netz 122 vereint sich das Stickstoffgas mit Methanol und Wasser, die durch die Membran 11 penetriert sind, und sie werden durch den Auslaß 8 abgegeben.

Bei Anwendung der Vorrichtung gemäß Fig. 3 und Fig. 4 wurde der Grad der Methanol-Permeation für die Elektrolytmembran 11 des Beispiels und für eine übliche Nafion 117-Membran gemessen. Fig. 5 ist eine grafische Darstellung der Beziehung zwischen dem Grad der Methanol-Permeation und der Konzentration der wäßrigen Methanolösung. In Fig. 5 gibt PSSA-PVA die Membran 11 des Beispiels an.

Aus dieser grafischen Darstellung ist ersichtlich, daß dann, wenn man eine wäßrige Methanolösung mit einer Konzentration von weniger als 50 Gew.-% verwendet, die Membran 11 des Beispiels eine ausgezeichnete Methanol-Ausschließungs-Fähigkeit hat.

Weiterhin wird die Ionenaustauschfähigkeit der Membran des Beispiels untersucht. Da man die Ionenaustauschfähigkeit der Membran 11 bewerten kann, indem man den elektrischen Widerstand der Membran 11 mißt, wird der elektrische Widerstand der Membran 11, erhalten nach der vorerwähnten Methode, nach einer Vier-Sonden-Technik gemessen. Der elektrische Widerstand betrug 0,68 Ohm·cm². Zum Vergleich wurde der elektrische Widerstand einer Nafion 117-Membran unter den gleichen Bedingungen gemessen, und er betrug 1,52 Ohm·cm². Daraus wird ersichtlich, daß die Elektrolytmembran 11 des Beispiels eine ausgezeichnete Ionenaustauschfähigkeit hat.

Da die Elektrolytmembran des Beispiels eine ausgezeichnete Methanol-Ausschließungs-Fähigkeit hat, und darüber hinaus auch hervorragende Ionenaustauschfähigkeiten als Ionenaustauschmembran aufweist, kann sie als Elektrolytmembran zum Verhindern der Permeation von Methanol in einer Methanolbrennstoffzelle verwendet werden.

Weiterhin kann man unter Verwendung der Membran eine Methanol-Brennstoffzelle herstellen, die insgesamt eine kleine Größe hat.

Fig. 6 bis 8 zeigen Beispiele von Brennstoffzellen, die mit der Elektrolytmembran des Beispiels ausgerüstet sind. In der in Fig. 6 gezeigten Zelle sind eine Brennstoffelektrode 14 und eine Oxidationsmittelelektrode 15 auf beiden Seiten der Membran 11 plaziert. Der Raum zwischen der Membran 11 und jeder der Elektroden ist mit einer Elektrolyselösung 13 gefüllt. In Fig. 6 zeigt das Symbol 101 eine Pumpe, mit der das Oxidationsmittel (Luft) in Kreislauf geführt wird, 102 ist ein poröser Träger, 103 bedeutet eine Pumpe zur Kreislaufführung von Brennstoff (eine wäßrige Methanolösung) und 105 bedeutet einen äußeren Widerstand. Weitere bekannte, in der Brennstoffzelle vorhandene Merkmale sind in Fig. 6 fortgelassen.

Zum Unterschied bei einer üblichen Nafion 117-Membran ist die Membran 11 des Beispiels nicht flexibel. Deshalb hat die Grenzoberfläche zwischen der Membran 11 und der Brennstoffelektrode 14 oder der Oxydationsmittelelektrode 15 keine dreidimensionale Struktur zum Unterschied zu der Grenzoberfläche zwischen der üblichen Nafion 117-Membran und den Elektroden 14 und 15. Das heißt, daß die Membran 11 nicht dicht mit den Elektroden 14 oder 15 verbunden ist. Infolgedessen findet bei einer solchen Elektroden-Elektrolyt-Anordnung kein ausreichender Ionenaustausch statt. Deshalb wird, wie vorher angegeben, der Raum zwischen der Methanol-ausschließenden Membran 11 und jeder der Elektroden mit der Elektrolyselösung 13 gefüllt.

Die Brennstoffzelle gemäß Fig. 7 hat folgenden Aufbau: Ein Anolyte 16 aus einer gemischten wässrigen Lösung aus Methanol und Schwefelsäure wird auf einer Seite der Elektrolytmembran 11 zugegeben, und eine Brennstoffelektrode 14 wird in den Anolyten 16 gegeben. Andererseits befindet sich eine Oxydationsmittelelektrode 15 auf der anderen Seite der Membran 11 mit einer Elektrolyselösung 13, die sich zwischen der Membran 11 und der Elektrode 15 befindet.

Fig. 8 zeigt den Aufbau einer Brennstoffzelle, die mit einem Membran-Elektroden-Verbund ausgerüstet ist, wobei der Verbund dadurch gebildet wird, daß man eine Nafionschicht 107 zwischen die Elektrolytmembran 11 und jede der Elektroden 14 und 15 bringt, und dadurch die Membran 11 und die Elektroden 14 und 15 miteinander verbindet. Die gleichen Teile wie in Fig. 6 werden mit den gleichen Symbolen angegeben, so daß eine nochmalige Beschreibung entfallen kann.

Wird die Nafion-Schicht 107 derart zwischen die Membran 11 und jede der Elektroden 14 und 15 plaziert, dann findet ein ausreichender Ionenaustausch, d. h. eine ausreichende Leitung von hydratisierten Protonen zwischen jeder der Elektroden und der Elektrolytmembran statt.

Zwar wird Methanol als Brennstoff in den vorerwähnten Brennstoffzellen verwendet, jedoch kann die Elektrolytmembran des Beispiels auch in Brennstoffzellen anderer Art, bei denen Hydrazin, Phosphorsäure usw. verwendet wird, verwendet werden.

Die japanische Patentanmeldung Nr. 3-3 42 554, angemeldet am 25. Dezember 1991 und Nr. 4-1 67 124, angemeldet am 25. Juni 1992, werden in die Offenbarung einbezogen.

Patentansprüche

1. Elektrolytmembran (11) für eine Brennstoffzelle, umfassend eine dreidimensionale Struktur, aufgebaut aus Überbrückungsketten eines gegenüber Wasser stabilen Polymers und einen Polyelektrolyten, wobei die dreidimensionale Struktur und der Elektrolyt im wesentlichen gleichmäßig in der Membran verteilt sind.
2. Elektrolytmembran gemäß Anspruch 1, umfassend weiterhin einen porösen Trägerteil (102), welcher die dreidimensionale Struktur und den Elektrolyten trägt.
3. Elektrolytmembran gemäß Anspruch 1, in welcher sowohl das die dreidimensionale Struktur bildende Polymer und das Polymer, welches den Elektrolyten bildet, Polymere sind, die kein Fluor enthalten.
4. Elektrolytmembran gemäß Anspruch 3, wobei das Polymer, welches die dreidimensionale Struktur ergibt, ein polymerer Alkohol ist, und das Polymer, welches den Elektrolyten darstellt, wenigstens ein Polymer, ausgewählt aus sulfonierten Produkten von Polystyrolen, Polyethylen, Acrylharzen, Methacrylharzen, Styrolbutadien-Copolymeren, Styroldivinylbenzol-Copolymeren und Ethylenvinylalkohol-Copolymeren ist.
5. Elektrolytmembran gemäß Anspruch 1, bei welcher das Polymer, welches die dreidimensionale Struktur ergibt, ein polymerer Alkohol ist, und das Polymer, welches den Elektrolyten bildet, ein sulfoniertees Produkt eines fluorhaltigen Polymers ist.
6. Elektrolytmembran gemäß Anspruch 5, bei welcher das sulfonierte Produkt eines fluorhaltigen Polymers ein Perfluorulfonsäure-Polymer ist.
7. Elektrolytmembran gemäß Anspruch 4, bei welcher der polymere Alkohol ein Polyvinylalkohol ist, und das Polymer, welches den Elektrolyten ergibt, eine Polystyrolsulfonsäure ist.
8. Elektrolytmembran gemäß Anspruch 7, in welcher das Gewichtsverhältnis von Polyvinylalkohol zu Polystyrolsulfonsäure 1 : 1 bis 3 : 1 beträgt.
9. Elektrolytmembran gemäß Anspruch 7, in welcher das Gewichtsverhältnis von Polyvinylalkohol zu Polystyrolsulfonsäure 3 : 2 beträgt.
10. Elektrolytmembran gemäß Anspruch 7, in welcher des Durchschnittsmolekulargewicht des Polyvinylalkohols 1 700 oder mehr beträgt, und das Durchschnittsmolekulargewicht der Polystyrolsulfonsäure 100 000 oder mehr beträgt.
11. Verfahren zum Herstellen einer Elektrolytmembran (11) für eine Brennstoffzelle, umfassend die Schritte: Imprägnieren eines porösen Trägerteils (102) mit einer Zusammensetzung, bestehend aus einem ersten gegenüber Wasser stabilen Polymer und einem zweiten Polymer, das als Elektrolyt für eine Brennstoffzelle dient, und Vernetzen des ersten Polymers.
12. Verfahren gemäß Anspruch 11, bei dem das erste Polymer Polyvinylalkohol und das zweite Polymer Polystyrolsulfonsäure ist.
13. Verfahren gemäß Anspruch 12, bei dem das Vernetzen des Polyvinylalkohols durch Erhitzen durchgeführt wird.
14. Elektrolytmembran (11) für eine Brennstoffzelle hergestellt nach einem Verfahren gemäß Anspruch 11.
15. Brennstoffzelle, umfassend:
Eine Oxydationsmittelelektrode (15),
eine Brennstoffelektrode (14) und
eine Elektrolytmembran (11) aus einer dreidimensionalen Struktur aufgebaut aus überbrückten Ketten eines ersten Polymers, das gegenüber Wasser stabil ist, und einem Polyelektrolyten, wobei die dreidimensio-

DE 42 43 600 A1

- nale Struktur und der Elektrolyt im wesentlichen gleichmäßig in der Membran verteilt sind.
16. Brennstoffzelle gemäß Anspruch 15, umfassend weiterhin ein fluorhaltiges Ionenaustauschharz (107), wobei das Harz zwischen der Elektrolytmembran und jede der Elektroden plaziert ist.
17. Brennstoffzelle gemäß Anspruch 16, in welcher das erste als Elektrolytmembran verwendete Polymer ein Polyvinylalkohol ist, und das den Elektrolyten bildende Polymer eine Polystyrolsulfonsäure ist.
18. Verfahren zum Verbinden einer Elektrolytmembran und Elektroden miteinander in einer Brennstoffzelle, umfassend die Schritte:
Plazieren eines fluorhaltigen Ionenaustauschharzes (107) zwischen die Elektrolytmembran (11) und jeder der Elektroden (14 und 15) und
Heißverpressen der Membran und der Elektroden.
19. Ein Elektrolyt-Elektroden-Verbundprodukt, hergestellt nach einem Verfahren gemäß Anspruch 18.
20. Verfahren zum Herstellen von Brennstoffzellen, umfassend die Schritte:
Ausbilden eines fluorhaltigen Ionenaustauschharzfilmes (107) auf wenigstens einer Oberfläche einer Brennstoffelektrode (14) unter Erhalt eines ersten Gegenstandes,
Ausbilden des gleichen fluorhaltigen Ionenaustauschharzfilms (107) wie oben, auf wenigstens einer Oberfläche einer Oxidationsmittelelektrode (15) unter Erhalt eines zweiten Gegenstandes,
Imprägnieren eines porösen Trägerteils (102) mit einer Zusammensetzung, umfassend ein erstes gegenüber Wasser stabiles Polymer und ein zweites Polymer, das als Elektrolyt für eine Brennstoffzelle dient, und
Vernetzen des ersten Polymers unter Ausbildung einer Elektrolytmembran (11) und
Plazieren der Elektrolytmembran (11) zwischen die Oberflächen des ersten und des zweiten Gegenstandes, auf den die fluorhaltigen Ionenaustauschharzfilme ausgebildet worden sind und Heißverpressen der vorgenannten drei Komponenten.

25 Hierzu 7 Seite(n) Zeichnungen

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

FIG. 1

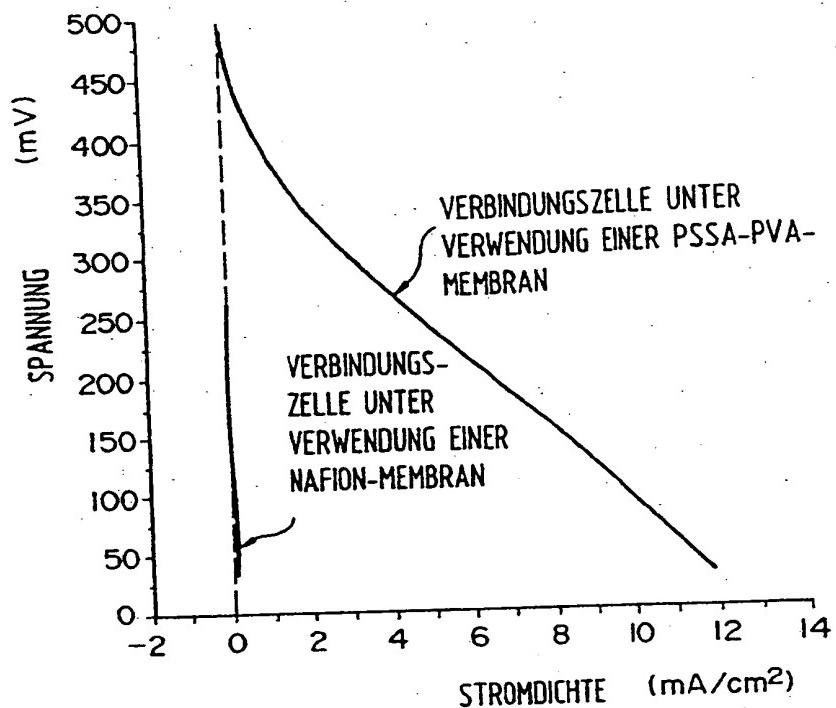
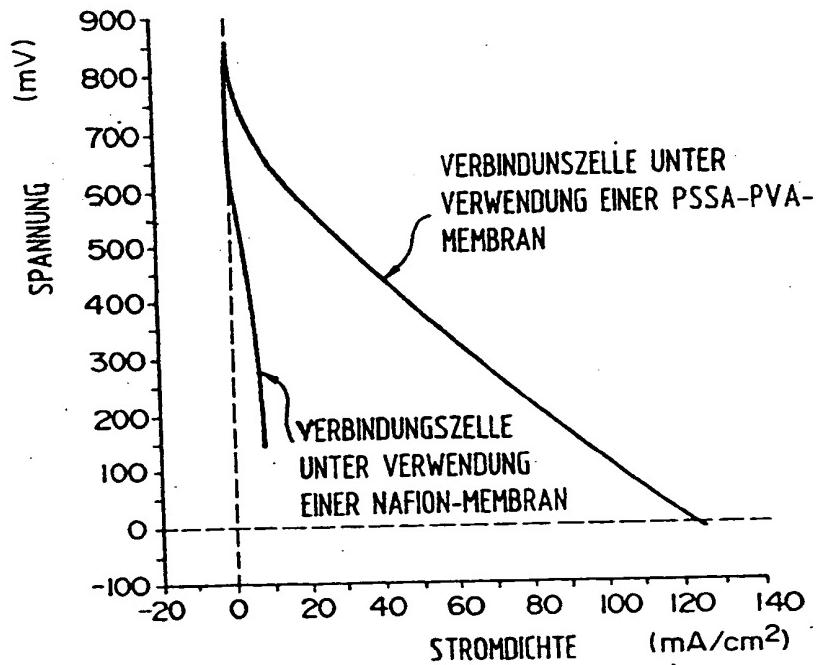


FIG. 2



F I G. 3

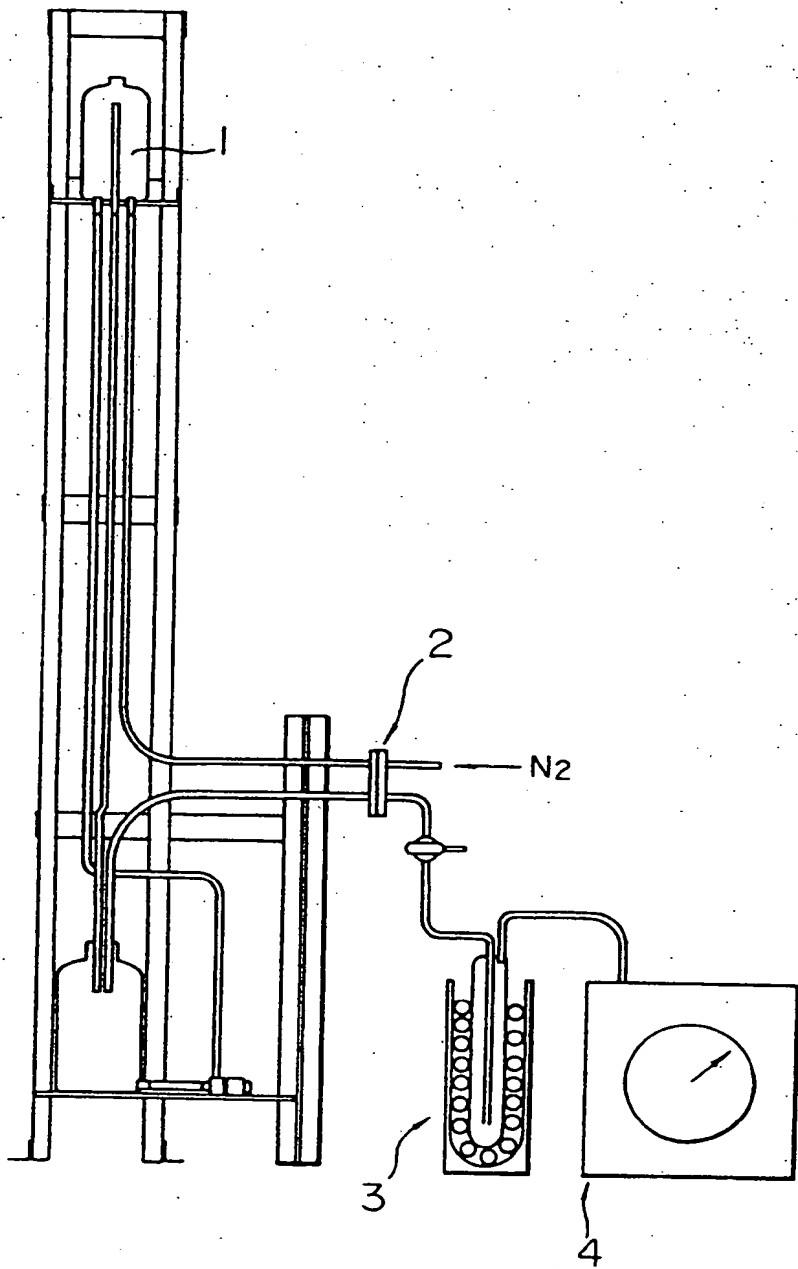


FIG. 4

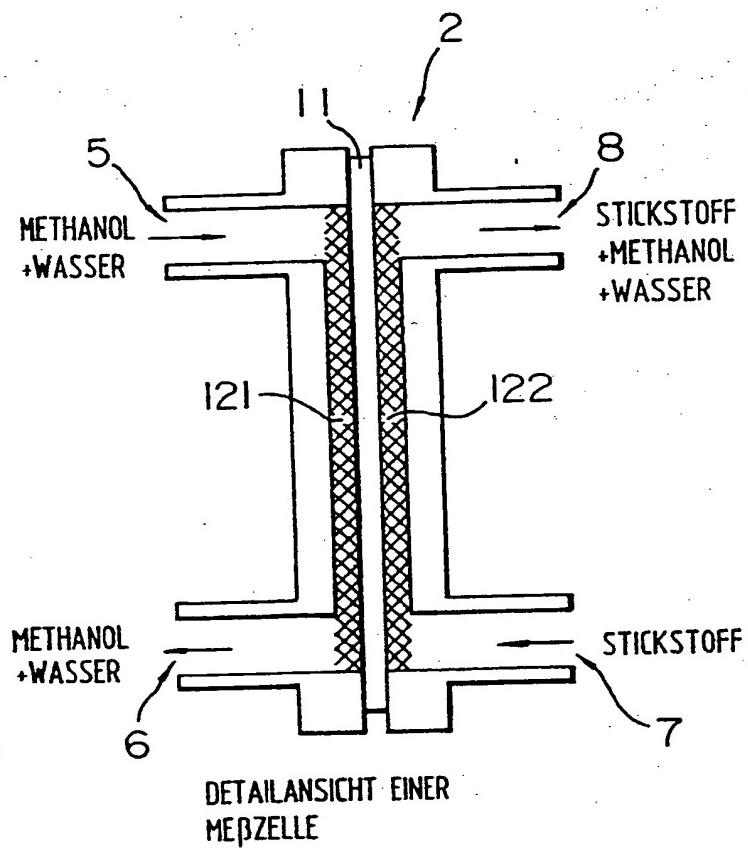


FIG. 5

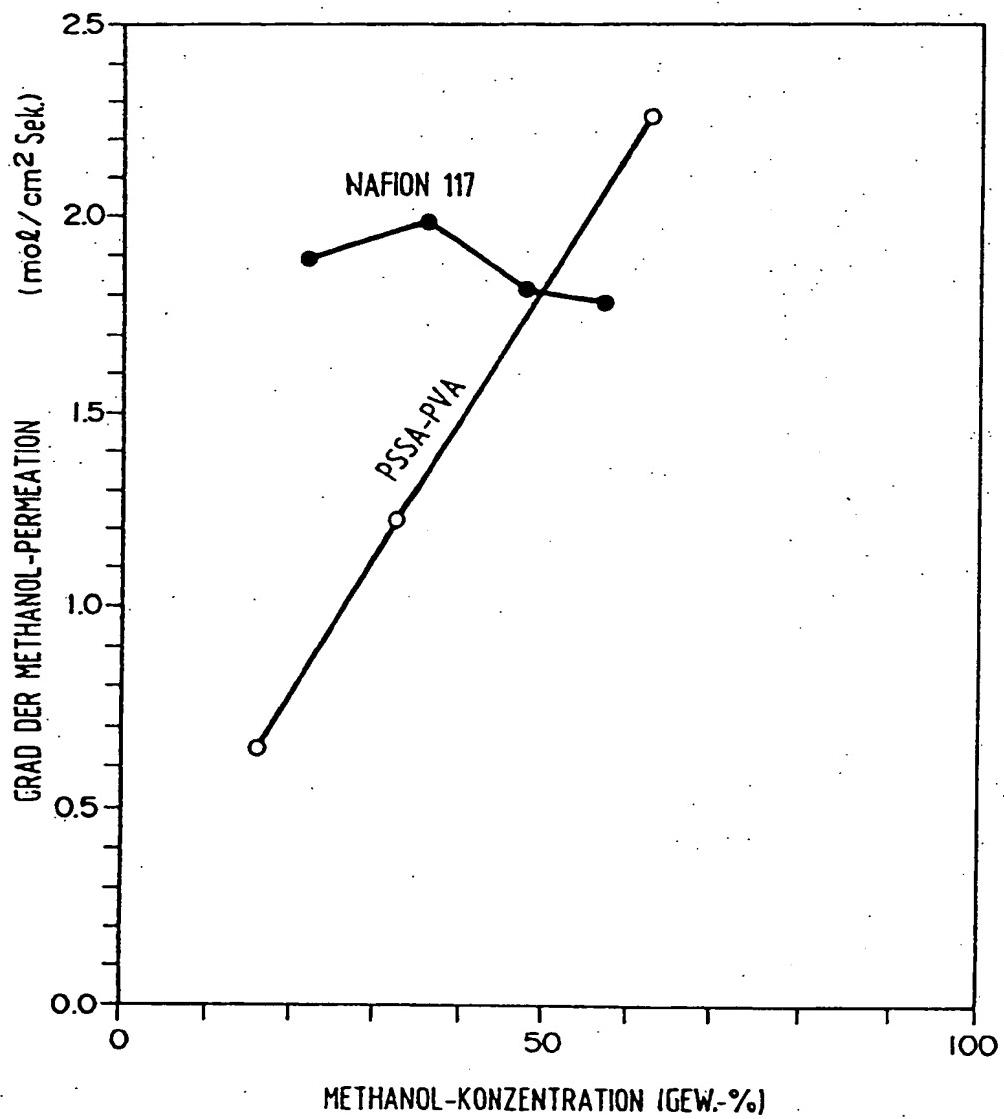


FIG. 6

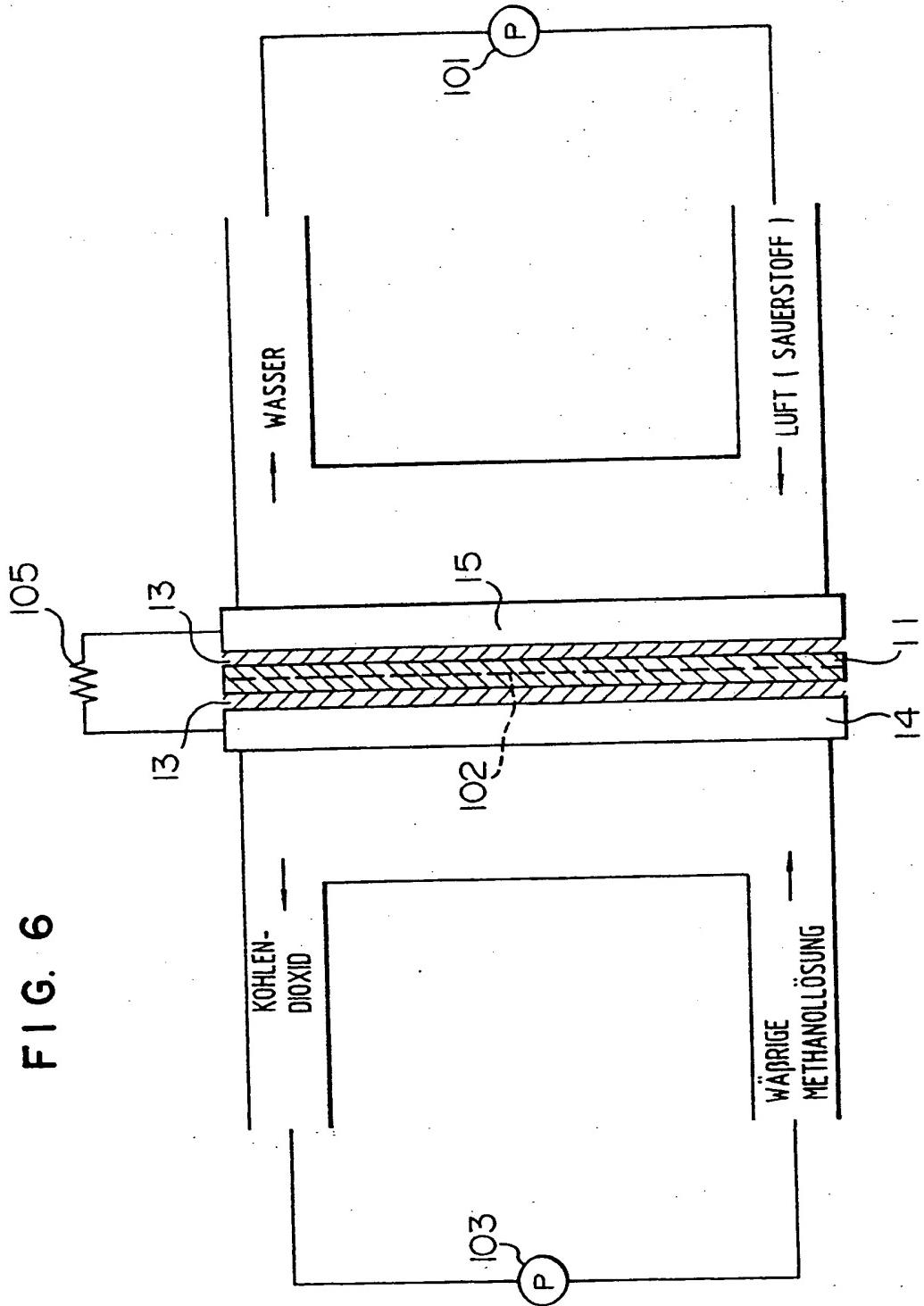


FIG. 7

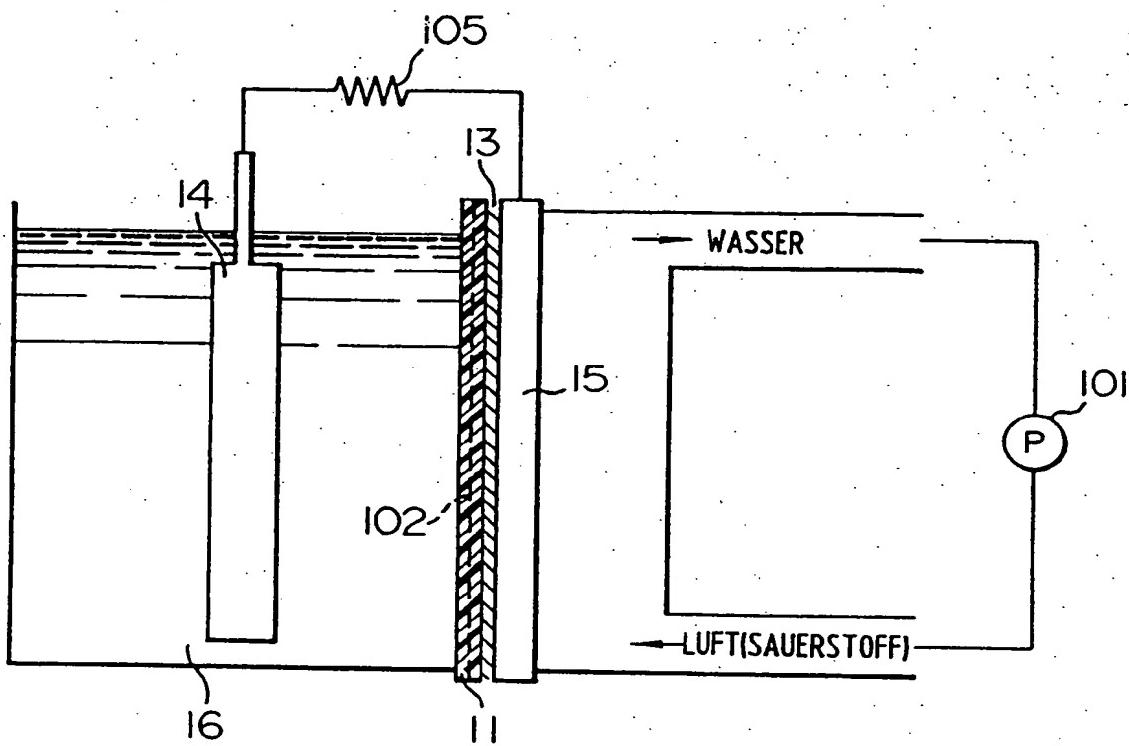
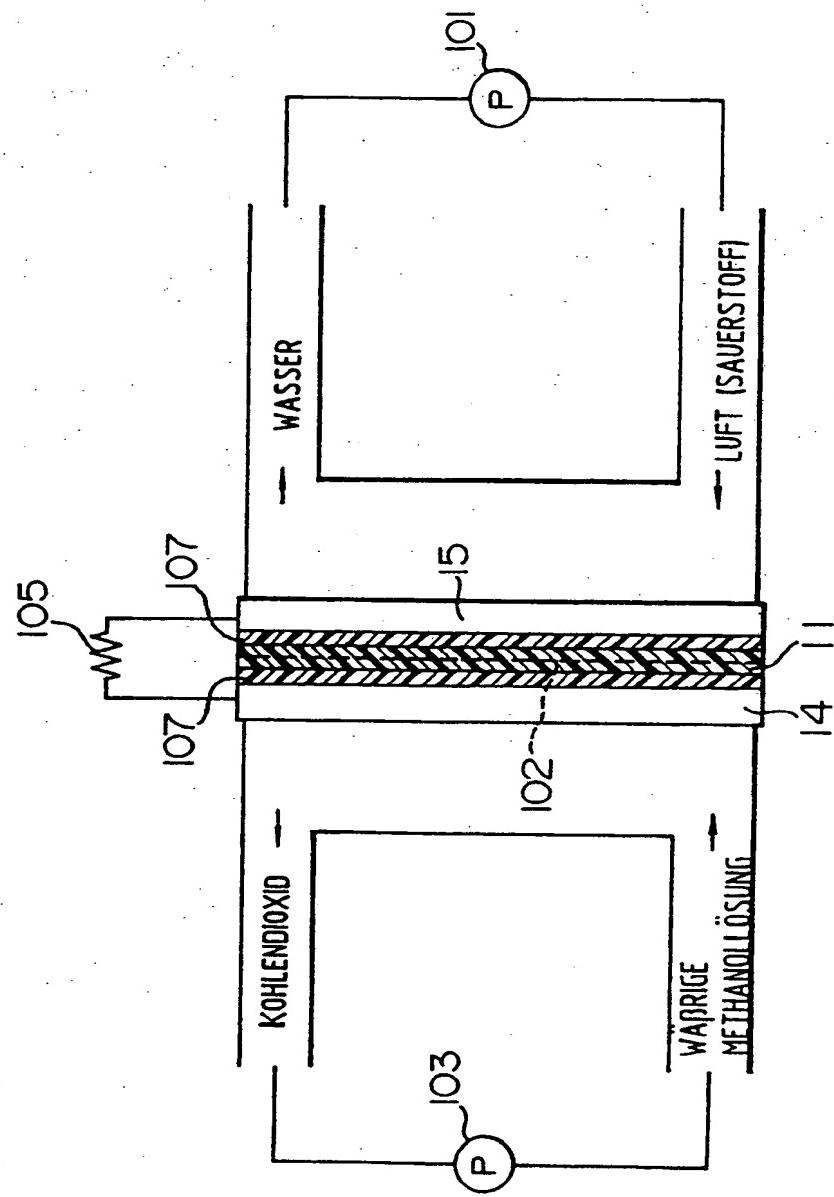


FIG. 8



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTC)